

# Фотолюминесценция пористого кремния, пропитанного вольфрам-теллуридным стеклом с примесями редкоземельных металлов

© Е.С. Демидов, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, М.В. Карзанова, Н.Е. Демидова, Ю.И. Чигиринский, А.Н. Шушунов, Д.И. Тетельбаум, О.Н. Горшков, Е.А. Европейцев

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

E-mail: demidov@phys.unn.ru

(Поступила в Редакцию 24 мая 2011 г.)

Показано, что присутствие наночастиц кремния в пропитанном вольфрам-теллуридным стеклом слое пористого кремния на кремнии позволяет при длинноволновом возбуждении на порядок увеличить квантовый выход фотолюминесценции эрбия (1530 nm), при коротковолновой накачке усилить почти в 50 раз фотолюминесценцию иттербия (980 nm) и в 25 раз эрбия. Это усиление люминесценции связывается с дополнительными каналами передачи внешнего возбуждения через нанокристаллиты кремния в пористом кремнии к примесным в вольфрам-теллуридном стекле ионам иттербия и эрбия.

Работа выполнена в рамках проектов АВЦП РНП, ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ и РФФИ.

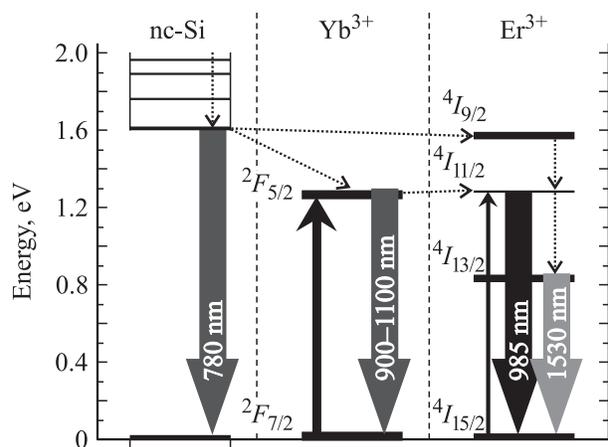
## 1. Введение

Известна возможность использования нанокристаллов кремния (nc-Si) и дополнительной примеси иттербия в оксиде кремния SiO<sub>2</sub> для увеличения эффективности фотолюминесценции (ФЛ) Er<sup>3+</sup> вблизи актуальных для волоконной оптики длин волн 1530 nm [4]. Не менее интересной является подобная возможность в пористом кремнии (ПК), который представляет собой систему нанокристаллов кремния, вкрапленных в оксид кремния [2,3]. В настоящей работе мы исследовали возможность сочетать в тонкопленочной структуре полезные свойства ПК и одного из самых эффективных для ФЛ ионов Er<sup>3+</sup> матричных материалов — вольфрам-теллуридного стекла (ВТС), реализовав многоканальную передачу по схеме, показанной на рис. 1. Согласно этой схеме, кроме передачи внешнего возбуждения непосредственно ионам Er<sup>3+</sup> и ионам Yb<sup>3+</sup> с последующей передачей энергии ионам эрбия появляются два дополнительных канала транспорта энергии к атомам эрбия через нанокристаллы кремния в ПК: nc-Si → Er<sup>3+</sup>, nc-Si → Yb<sup>3+</sup> → Er<sup>3+</sup>. Такие структуры представляют интерес для оптоэлектроники на основе кремния. Изучались ФЛ, поперечный транспорт тока и ЭПР в ПК, поры которого заполнялись вплавлением ВТС. Использован накопленный нами опыт работы с ПК и низкоплавким ВТС, состоящим из оксидов Te, W, La, с температурой размягчения 250°C. Концентрация примесей Yb и Er в ВТС составляла 1–4%. Установлено, что в пористом слое контактное взаимодействие nc-Si с ВТС после термической обработки при 500°C не только не ухудшает люминесцентные свойства Er<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup> при накачке на длинах волн 488 и 985 nm, но даже может способствовать существенному увеличению квантового выхода ФЛ этих элементов по сравнению с объемным стеклом.

Изучение особенностей поперечного транспорта тока на основе теории дискретного туннелирования [2] и ЭПР позволило судить о влиянии вплавления ВТС на нанокристаллы кремния и центры безызлучательной рекомбинации в ПК.

## 2. Методика эксперимента

В экспериментах использовался монокристаллический кремний с ориентациями (100) и (110) марок КДБ-0.3 (*p*-типа) и КЭС-0.01 (*n*-типа). Слой ПК толщиной 1 μm с



**Рис. 1.** Возможные варианты многоканальной передачи энергии возбуждения к ионам Er<sup>3+</sup> через наночастицы кремния и ионы Yb<sup>3+</sup> при накачке нанокристаллов кремния излучением с длинами волн меньше 780 nm. Широкими стрелками вниз показаны излучательные переходы, стрелками вверх — переходы в возбужденное состояние.

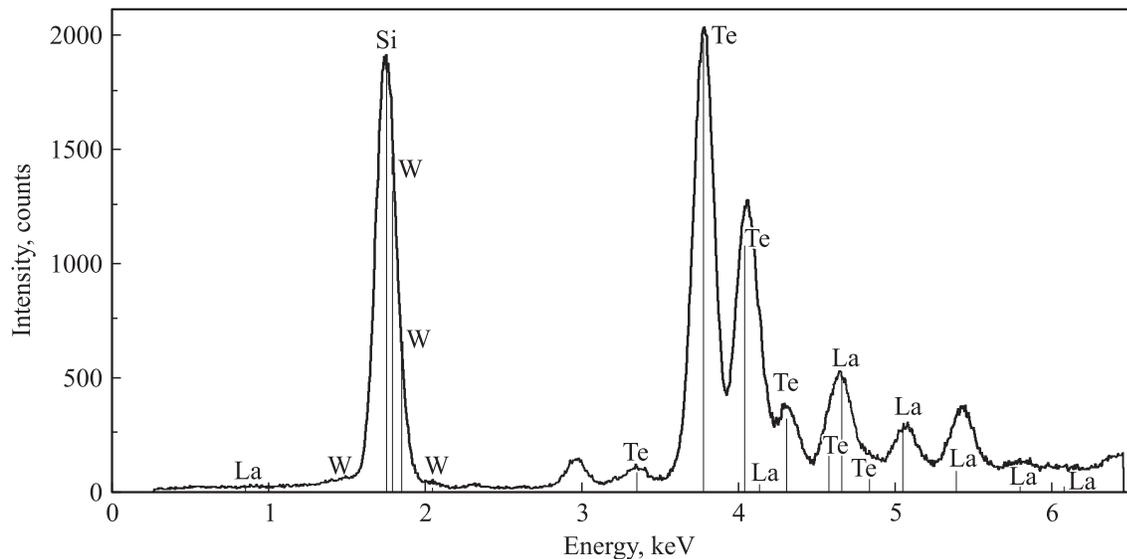


Рис. 2. Рентгеноспектральный анализ элементного состава пленки ВТС на пористом кремнии.

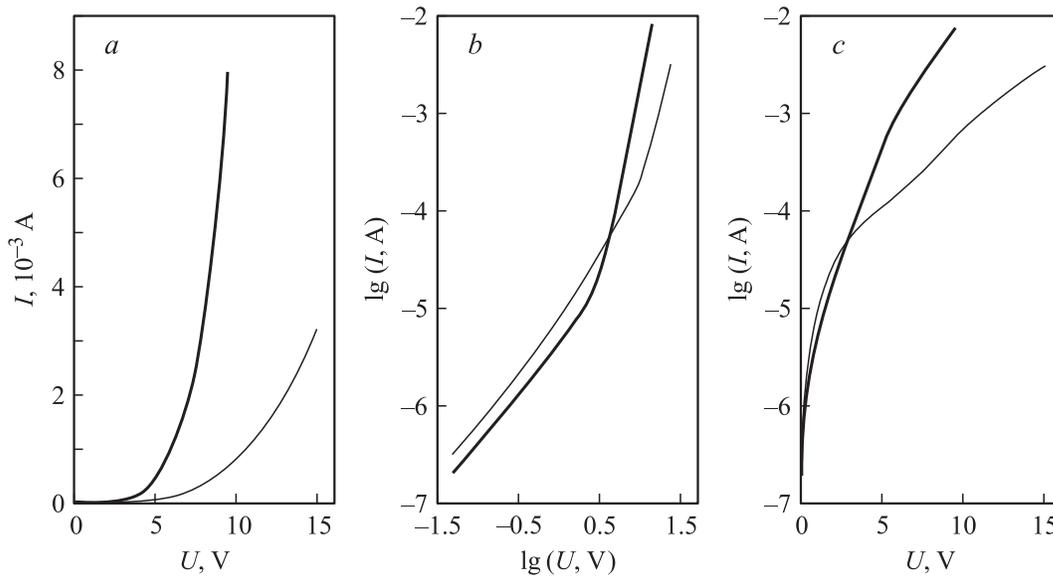
пористостью 50% формировались анодным растворением кремния при плотности тока  $10 \text{ mA/cm}^2$  в электролите  $30\% \text{ HF} : 20\% \text{ H}_2\text{O} : 50\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Часть образцов подвергалась окислительному отжигу на воздухе при температуре  $1000^\circ\text{C}$ . Слои ВТС на поверхности кремния и ПК толщиной  $1 \mu\text{m}$  получались магнетронным распылением в вакууме пресованной мишени из порошка ВТС состава  $70.75\text{TeO}_2 : 25\text{WO}_3 : 3\text{La}_2\text{O}_3 : 1\text{Yb}_2\text{O}_3 : 0.25\text{Er}_2\text{O}_3$  (в mol.%). Для заполнения ВТС пор ПК образцы подвергались вакуумному отжигу в течение 30 min при температуре  $500^\circ\text{C}$ , при которой стекло размягчается до жидкого состояния. Сравнительно низкая температура сплавления ВТС выбрана, чтобы предотвратить исчезновение наночастиц кремния в ПК вследствие окисления (переноса кислорода от оксидов ВТС к кремнию). С этой же целью в экспериментах использовался частично окисленный при  $1000^\circ\text{C}$  ПК. Предполагалось, что образовавшийся при  $1000^\circ\text{C}$  слой оксида кремния предотвратит дальнейшее окисление наночастиц при сплавлении ВТС. Для полного окисления компонентов ВТС после вакуумного осаждения образцы выдерживались 30 min в кислороде при температуре  $500^\circ\text{C}$ . Спектры ФЛ измерялись при комнатной температуре в различных диапазонах спектра при возбуждении на трех длинах волн. Измерения в диапазоне  $350\text{--}900 \text{ nm}$  проводились с использованием монохроматора SP-150 (Acton Research) и фотоумножителя для видимого диапазона R928 (Hamamatsu) при возбуждении импульсным азотным лазером на длине волны  $\lambda = 337 \text{ nm}$ . Средняя плотность мощности составляла  $\sim 0.1 \text{ W/cm}^2$ , а длительность импульса  $\sim 10 \text{ ns}$ . Возбуждение на длине волны  $\lambda = 488 \text{ nm}$  осуществлялось для ФЛ в диапазонах  $650\text{--}1000$  и  $900\text{--}1650 \text{ nm}$  в аналогичной схеме с помощью аргонового лазера. Для регистрации излучения в диапазоне  $650\text{--}1000 \text{ nm}$  использовался фотоумножитель ФЭУ-62, в диапазоне  $900\text{--}1650 \text{ nm}$  —

полупроводниковый детектор InGaAs с оптимальной чувствительностью в этом интервале. Измерения ФЛ в диапазоне  $1400\text{--}1650 \text{ nm}$  проводились также при возбуждении полупроводниковым лазером на длине волны  $\lambda = 985 \text{ nm}$ . Оптические параметры пленок исследовались методом спектроскопической эллипсометрии на эллипсометре Micro Photonics PhE-102. Рентгеновский флуоресцентный анализ химического состава образцов производился с использованием источника излучения  $\text{CuK}_\alpha$  для возбуждения и спектроскопической системы Princeton Gamma Tech для регистрации рентгеновского излучения. Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) диодных структур с прослойкой ПК проводились на анализаторе Agilent Technologies B1500. Спектры ЭПР измерялись на трехсантиметровом спектрометре EMX фирмы Брукер.

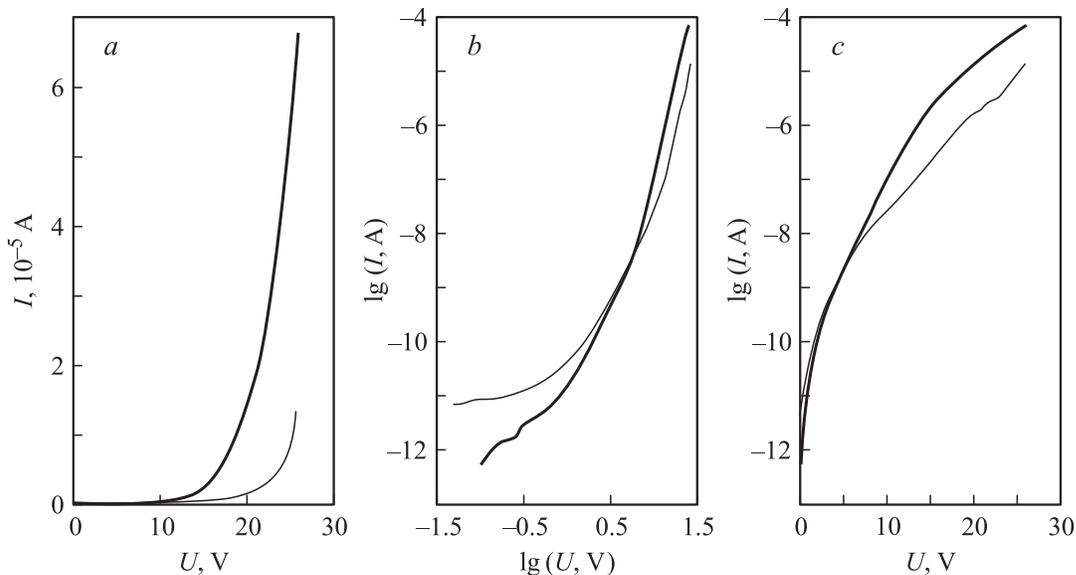
### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлен рентгеноспектральный анализ элементного состава пленки теллуридного стекла на ПК, который показывает, что действительно в осажденном слое содержатся основные компоненты ВТС: вольфрам, теллур и лантан. Первые интенсивные линии вольфрама близки к спектральной линии от кремниевой подложки. Слабые линии Yb и Er, которые должны быть в районе  $1.6\text{--}1.8 \text{ keV}$ , неразличимы на фоне сильных линий кремния и вольфрама.

Данные поперечного транспорта тока на рис. 3, 4 показывают, что пропитка ПК расплавленным ВТС привела к снижению проводимости пористого слоя. Но ВАХ имели такой же вид, как и для исходных пористых слоев кремния, и содержали три участка: линейный при малых токах, участок экспоненциального роста тока с



**Рис. 3.** Вольт-амперная характеристика при комнатной температуре диодной структуры с прослойкой на КЭС-0.01 в линейном (а), двойном логарифмическом (b) и полулогарифмическом (c) масштабах. Жирная линия — „прямая“ ветвь (минус источника приложен к подложке), тонкая — „обратная“ ветвь. ПК был подвергнут вакуумному отжигу при 500°С в течение 10 min и окислительному отжигу при 500°С в течение 10 min. Число гранул вдоль линий тока, определенное на основе „прямой“ ветви с помощью формулы (2),  $N = 100$ .



**Рис. 4.** То же, что на рис. 3, для диодной структуры с прослойкой ПК и слоем ВТС на КЭС-0.01. ПК был подвергнут вакуумному отжигу при 500°С в течение 10 min и окислительному отжигу при 500°С в кислороде в течение 10 min.  $N = 150$ .

ростом напряжения и участок, соответствующий выходу из режима кулоновской блокады туннелирования [4]. В работе [3] показано, что в области не слишком сильных электрических полей обусловленная дискретным туннелированием зависимость тока  $I$  от падения напряжения  $U$  гранулированной среды описывается таким же

соотношением, как и для цепочки  $N$  одинаковых гранул,

$$I_{\text{ch}} = (e/RC) \exp(-U_{\text{bl}}/kT) \text{sh}(eU/NkT), \quad (1)$$

где  $R$  — туннельное сопротивление между гранулами,  $C$  — емкость гранулы,  $U_{\text{bl}} \approx e/C$  — энергия кулоновской блокады. При малых напряжениях  $U/N \ll kT/e$  ВАХ является линейной, при средних напряжениях  $U_{\text{bl}} \gg U/N \gg kT/e$  ток экспоненциально растет с ро-

Отношение определенного по формуле (3) квантового выхода  $\gamma$  ФЛ ионов Yb в пике 980 nm и Er в пике 1530 nm в пленках ВТС на кремнии и кремнии с ПК после различных обработок к квантовому выходу объемного образца ВТС

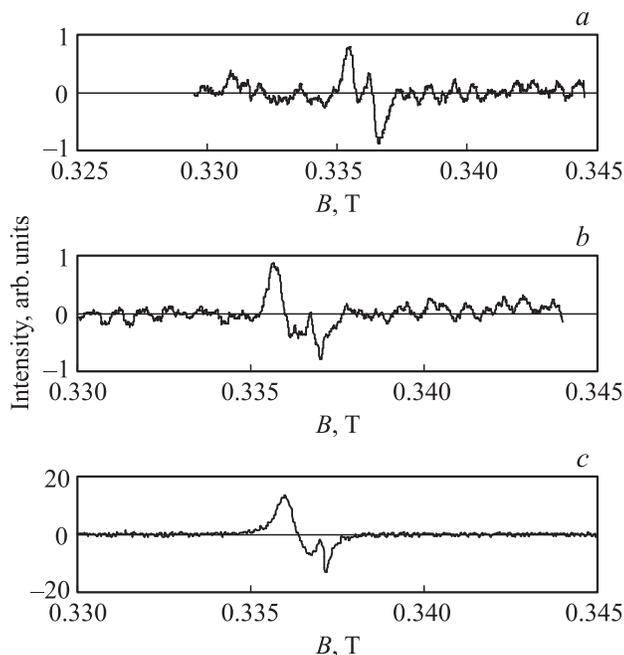
№ п/п	Пленка ВТС на Si и Si с ПК	$\lambda_{\text{exc}} = 985 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$	
		Er <sup>3+</sup> (1530 nm)	Yb <sup>3+</sup> (980 nm)	Er <sup>3+</sup> (1530 nm)
1	КЭС-0.01	0.26	—	—
2	КЭС-0.01 с ПК	0.26	—	—
3	О, КЭС-0.01	0.3	—	—
4	О, КЭС-0.01 с ПК	0.3	—	—
5	КДБ-0.3	0.4	—	—
6	КДБ-0.3 с ПК	0.3	—	—
7	О, КДБ-0.3	0.4	—	—
8	О, КДБ-0.3 с ПК	0.8	—	—
9	КЭС-0.01, ВО	1.1	18	8
10	КЭС-0.01 с ПК, ВО	1.1	9	4
11	КЭС-0.01 с ПК, ВО, ОО	1.3	7.5	4
12	О, КЭС-0.01, ВО	1.1	4.5	3
13	О, КЭС-0.01 с ПК, ВО	1.2	2	0.6
14	О, КЭС-0.01 с ПК, ВО, ОО	6	10	4
15	КДБ-0.3, ВО	0.6	1.3	2
16	КДБ-0.3 с ПК, ВО	3	5	4
17	КДБ-0.3 с ПК, ВО, ОО	11	45	25
18	О, КДБ-0.3, ВО	1.2	1.3	2
19	О, КДБ-0.3 с ПК, ВО	2	5	5
20	О, КДБ-0.3 с ПК, ВО, ОО	10	30	20

Примечание. О — предварительный отжиг при 1000°C, ВО — вакуумный отжиг при 500°C, ОО — окислительный отжиг в кислороде при 500°C.

стом напряжения

$$I_{\text{ch}} = (e/RC) \exp(-U_{\text{bl}}/kT) \exp(eU/NkT). \quad (2)$$

Это выражение позволяет по наклону экспоненциального участка в полупрологарифмическом масштабе опре-



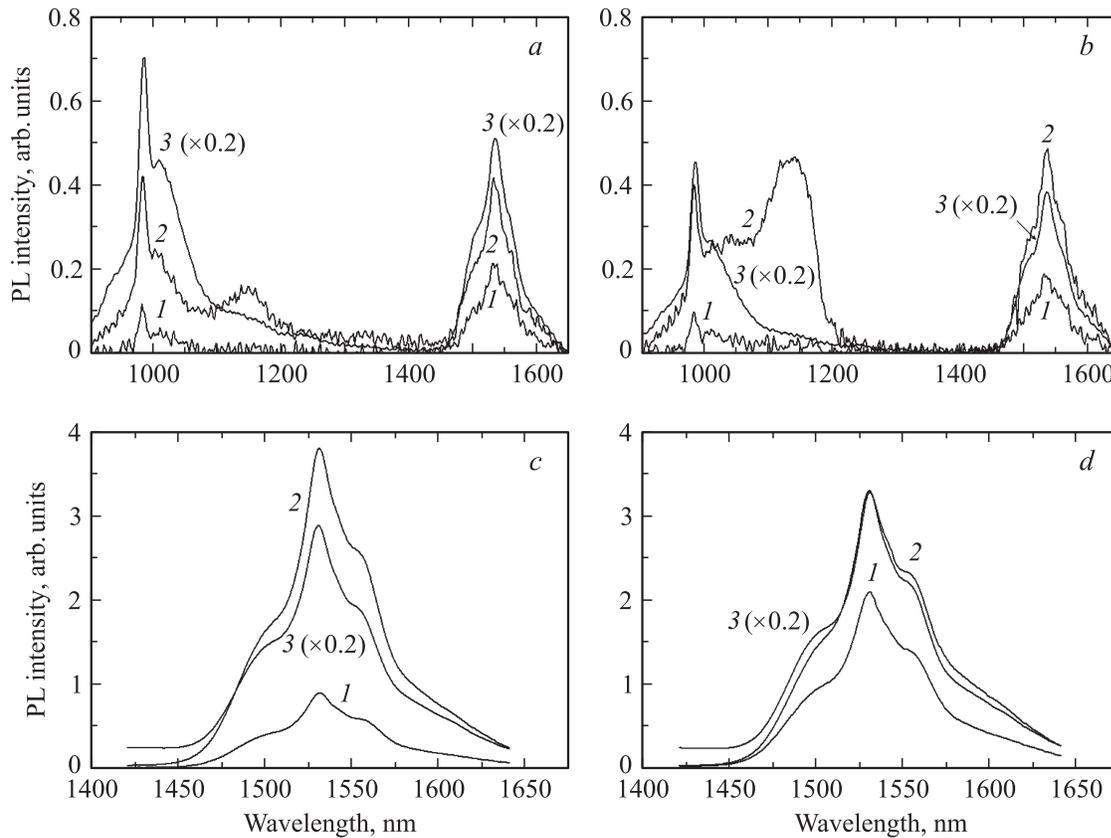
**Рис. 5.** ЭПР ПК на КЭС-0.01, пропитанного ВТС, для перпендикулярной (a) и параллельной (b, c) ориентаций образца. a, b — ПК, предварительно окисленный при 1000°C, c — ПК без предварительного отжига при 1000°C.

делить среднее число  $N$  гранул кремния в ПК вдоль линий тока. Одинаковый функциональный вид ВАХ на рис. 3 и 4 означает, что вплавление ВТС не привело к исчезновению наночастиц кремния вследствие их химического взаимодействия с низкоплавким оксидом. Снижение проводимости ПК и возрастание  $N$  после введения ВТС объясняются уменьшением размера гранул кремния и распадом крупных фрагментов кремния на мелкие гранулы вследствие частичного окисления кремния в ПК кислородом из ВТС.

Другой признак сохранения в ПК наночастиц Si после вплавления ВТС демонстрируют данные ЭПР на рис. 5: присутствие линии, связанной с известными  $P_b$ -центрами на этих частицах [3]. Более слабый сигнал ЭПР в образцах ПК, предварительно окисленного при 1000°C, может быть обусловлен исчезновением части наночастиц Si вследствие их высокотемпературного окисления.

Наилучшие результаты усиления ФЛ получены в ПК на КДБ-0.3. На рис. 6 приведены спектральные зависимости ФЛ пленок ВТС, осажденных на подложки марки КДБ-0.3 без пористого слоя и с пористым слоем после вплавления ВТС и дополнительного отжига ( $\lambda_{\text{exc}} = 488$  (a, b) и 985 nm (c, d)).

В таблице приведены итоговые данные для интенсивности ФЛ пленочных образцов ВТС по отношению к интенсивности ФЛ объемного стекла. Отношение  $\gamma$  квантового выхода ФЛ ионов Yb и Er в пленках ВТС на кремнии и кремнии с ПК к квантовому выходу объемного образца ВТС в соответствии с указанной



**Рис. 6.** Спектры ФЛ пленок ВТС, осажденных на подложки марки КДБ. 1 — без пористого слоя, 2, 3 — с пористым слоем после вплавления ВТС и после дополнительного окислительного отжига при 500°C соответственно.  $\lambda_{\text{exc}} = 488$  (a, b) и 985 nm (c, d). b, d — для ПК, предварительно окисленного при 1000°C.

выше аргументацией оценивалось по формуле

$$\gamma = I_f d_g c_g / 2 I_g d_f c_f, \quad (3)$$

где  $I_f$  и  $I_g$  — пиковые интенсивности ФЛ от ионов Yb или Er соответственно для пленки ВТС и объемного образца ВТС,  $d_f = 1 \mu\text{m}$  и  $d_g = 3 \text{mm}$  — толщины пленки ВТС и объемного образца ВТС, отношение  $c_g/c_f = 3$  учитывает соотношение Er в объемном стекле ВТС и мишени, которая служила источником при напылении пленок, множитель 1/2 учитывает отражение света от кремниевой подложки.

Как видно из таблицы, контакт пленки ВТС с кремниевой подложкой или со слоем ПК не только не уменьшает, но даже позволяет более чем на порядок увеличить квантовый выход ФЛ ионов Yb и Er. Отметим, что после окислительного отжига при 500°C на образцах с наиболее высокой квантовой эффективностью излучения эрбия и иттербия невооруженным глазом наблюдалось зеленое свечение под действием полупроводникового лазера  $\lambda_{\text{exc}} = 985 \text{nm}$ . Такое излучение соответствует апконверсии в заселенности энергетических уровней эрбия и является дополнительным подтверждением высокоэффективной передачи энергии ИК-накачки ионам эрбия как непосредственно, так и через ионы иттербия, а также по цепочкам  $\text{nc-Si} \rightarrow \text{Er}^{3+}$  и  $\text{nc-Si} \rightarrow \text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ .

## 4. Заключение

Показано, что отжиг тонкого слоя ВТС на поверхности ПК при температурах до 500°C не приводит к исчезновению наночастиц кремния в пористом слое кремния. Установлено, что присутствие наночастиц кремния в пропитанном ВТС слое ПК на кремнии позволяет на порядок увеличить квантовый выход люминесценции эрбия (1530 nm) при длинноволновом возбуждении, усилить почти в 50 раз ФЛ иттербия (980 nm) и в 25 раз ФЛ эрбия при коротковолновой накачке. Это усиление люминесценции связывается с дополнительными каналами передачи внешнего возбуждения через нанокристаллы кремния в ПК к примесным ионам иттербия и эрбия.

## Список литературы

- [1] A. Kozanecki, D. Kuritsyn, W. Jantsch. Opt. Mater. **28**, 850 (2006).
- [2] Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, В.Г. Шенгуров. Письма в ЖЭТФ **67**, 794 (1998).
- [3] Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова. Вестн. ННГУ. Сер. ФТТ **1**, 22 (2005).
- [3] Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова. Вестн. ННГУ. Сер. ФТТ **1**, 39 (2007).